

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19120051301874

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

赖氨酸和 DMPC 仿生膜的电化学 过程研究

Electrochemical Process of Lysine and DMPC
Biomimetic Membrane

邱 瑾

指导教师姓名: 陈 声 培 副教授

孙 世 刚 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2008 年 7 月

论文答辩时间: 2008 年 7 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

厦门大学博硕士论文摘要库

Electrochemical Process of Lysine and DMPC

Biomimetic Membrane



A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen
University for the Degree of
Master of Science

By

Jin Qiu

This work was carried out under the supervision of

Assoc. Prof. Sheng-Pei Chen

Prof. Shi-Gang Sun

At

Department of Chemistry, Xiamen University

July 2008

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(孙世刚教授)课题(组)的研究成果,获得(孙世刚教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(SG405)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪 论.....	1
§1-1 电化学表面科学概述.....	1
§1-2 EQCM 技术在表面电化学和电催化中的应用.....	1
§1-2-1 EQCM 在电极表面吸附中的应用.....	2
§1-2-2 EQCM 在其它方面的应用.....	2
§1-2-3 EQCM 与其它技术联用.....	3
§1-3 表面等离子体共振光谱.....	3
§1-3-1 SPR 光谱的基本概念.....	4
§1-3-2 SPR 光谱技术的发展概况.....	5
§1-3-3 SPR 光谱分析技术的特点.....	6
§1-3-4 电化学 SPR 技术研究进展.....	7
§1-4 氨基酸的基本性质和研究进展.....	14
§1-4-1 氨基酸的基本性质.....	14
§1-4-2 简单氨基酸分子的电化学吸附和氧化研究.....	15
§1-5 生物膜的基本性质和研究进展.....	18
§1-5-1 生物膜的结构及基本性质.....	18
§1-5-2 生物膜的模型及制备方法.....	19
§1-5-3 生物膜的电化学研究.....	19
§1-5-4 基于生物膜的传感器的研究.....	21
§1-5-5 生物膜研究中膜片钳技术的应用.....	23
§1-6 本论文研究目的与设想.....	23
参考文献.....	26
第二章 实 验.....	42

§2-1 试剂.....	42
§2-2 电化学体系.....	42
§2-2-1 电极.....	42
§2-2-2 电解池.....	42
§2-2-3 电化学仪器.....	43
§2-3 电化学原位 FTIR 反射光谱实验.....	43
§2-3-1 红外电解池.....	43
§2-3-2 红外光谱仪器.....	44
§2-3-3 原位 FTIR 反射光谱.....	44
§2-3-4 红外透射池.....	46
§2-4 电化学石英晶体微天平.....	46
§2-4-1 基本原理.....	47
§2-4-2 电极及电解池构造.....	48
§2-5 表面等离子共振.....	49
§2-5-1 基本原理.....	49
§2-5-2 电化学与表面等离子体共振联合.....	50
§2-5-3 电极及电解池构造.....	50
§2-6 透射电子显微镜.....	52
§2-7 扫描电子显微镜.....	52
§2-8 台阶测厚仪.....	52
§2-9 紫外可见光谱实验.....	52
§2-10 椭圆偏振仪.....	52
参考文献.....	53

第三章 湿化学法制备 SPR 响应的纳米金膜.....54

§3-1 纳米金膜自组装过程.....	55
§3-1-1 基底制备.....	55
§3-1-2 胶体金的制备.....	55
§3-1-3 金纳米薄膜的厚度对 SPR 信号的影响.....	57

§3-1-4 化学法镀金.....	58
§3-2 纳米金膜的 SEM 表征.....	58
§3-3 纳米金膜电化学应用的可行性.....	59
本章小结.....	60
参考文献.....	61
第四章 碱性介质中 L-赖氨酸在纳米金膜电极上的吸附和氧化过程.....	64
§4-1 碱性介质中 L-赖氨酸的透射红外光谱研究.....	64
§4-2 碱性介质中 L-赖氨酸在本体 Au 电极上的循环伏安研究.....	66
§4-3 碱性介质中 L-赖氨酸在 nm-Au/GC 电极上的循环伏安研究.....	66
§4-3-1 nm-Au/GC 电极的制备.....	66
§4-3-2 nm-Au/GC 电极上 L-赖氨酸吸附氧化的循环伏安研究.....	66
§4-4 碱性介质中 L-赖氨酸在 nm-Au/GC 电极上的原位 FTIR 研究.....	69
§4-5 L-赖氨酸在碱性介质中的 EQCM 研究.....	72
§4-6 L-赖氨酸在碱性介质中的 EC-SPR 研究.....	75
本章小结.....	77
参考文献.....	78
第五章 对苯二酚在 DMPC 仿生膜上的电化学行为研究.....	80
§5-1 DMPC 仿生膜制备和表征.....	81
§5-1-1 DMPC 仿生膜的制备.....	81
§5-1-2 DMPC 的红外透射光谱.....	81
§5-1-3 椭圆偏振仪测量 DMPC 仿生膜厚度.....	83
§5-1-4 DMPC 仿生膜的可能构型.....	85
§5-2 DMPC 仿生膜组装前后电化学性质的比较.....	86
§5-3 对苯二酚在金电极和 DMPC 修饰电极上的电化学反应.....	87
§5-4 DMPC 膜随电位变化的原位红外研究.....	90
§5-5 对苯二酚在本体金电极上电氧化的原位红外研究.....	90

§5-6 对苯二酚在 DMPC 膜电极上电氧化的原位红外研究.....	92
§5-7 对苯二酚在 DMPC 膜电极上电氧化的 EQCM 研究.....	94
§5-7-1 对苯二酚在 EQCM-Au 电极上电氧化的 EQCM 研究.....	94
§5-7-2 离子通道分析.....	97
§5-7-3 对苯二酚在 DMPC 膜电极上电氧化的 EQCM 研究.....	97
本章小结.....	102
参考文献.....	103
结 论.....	106
作者攻读硕士期间发表与交流的论文.....	108
致 谢.....	110

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	II
Chapter 1 Introduction.....	1
§1-1 Preface of electrochemical surface science.....	1
§1-2 Applications of EQCM in electrochemistry of metal surface and electrocatalysis.....	1
§1-2-1 Applications of EQCM in surface adsorption.....	2
§1-2-2 Other applications of EQCM.....	2
§1-2-3 Combination of EQCM with other techniques.....	3
§1-3 Surface Plasmon Resonance.....	3
§1-3-1 Basic conception of SPR.....	4
§1-3-2 Development of SPR.....	5
§1-3-3 Characteristic of SPR spectral analysis.....	6
§1-3-4 Progress studies of Electrochemical SPR.....	7
§1-4 Properties and progress studies of amino acids.....	14
§1-4-1 Properties of amino acids.....	14
§1-4-2 Electrochemical adsorption and oxidation of simple amino acids.....	15
§1-5 Properties and progress studies of biomembrane.....	18
§1-5-1 Structure and properties of biomembrane.....	18
§1-5-2 Model and preparation of biomembrane.....	19
§1-5-3 Electrochemistry of biomembrane.....	19
§1-5-4 Studies of sensor basic on the biomembrane.....	21
§1-5-5 Applications of patch clamp technique in the studies of biomambrane	23
§1-6 Objectives and plans of this thesis.....	23

Reference.....	26
 Chapter 2 Experimental.....	42
§2-1 Reagents.....	42
§2-2 Electrochemical systems.....	42
§2-2-1 Electrodes.....	42
§2-2-2 Electrochemical cell.....	42
§2-2-3 Electrochemical apparatus.....	43
§2-3 Electrochemical <i>in situ</i> FTIR spectroscopy.....	43
§2-3-1 <i>In situ</i> FTIRS cell.....	43
§2-3-2 <i>In situ</i> FTIRS apparatus.....	44
§2-3-3 <i>In situ</i> FTIRS.....	44
§2-3-4 Transmission IR cell.....	46
§2-4 Electrochemical quartz crystal microbalance.....	46
§2-4-1 Principal of EQCM.....	47
§2-4-2 Electrode and cell of EQCM.....	48
§2-5 Surface Plasmon Resonance.....	49
§2-5-1 Principal of SPR.....	49
§2-5-2 Electrochemical SPR.....	50
§2-5-3 Cell and the electrode connections.....	50
§2-6 Transmission electron microscopy.....	52
§2-7 Scanning electron microscope.....	52
§2-8 Step height measuring instrument	52
§2-9 UV-visible spectrum.....	52
§2-10 Spectro-Ellipsometer.....	52
References.....	53
 Chapter 3 Preparation of SPR gold nano-film by wet chemical	

methods.....	54
§3-1 Self-assemble process of gold nano-film.....	55
§3-1-1 Preparation of substrate.....	55
§3-1-2 Preparation of Colloid gold.....	55
§3-1-3 The influence of the thickness of gold nano-film on SPR signal.....	57
§3-1-4 Electroless gold plating	58
§3-2 SEM characterization of gold nano-film.....	57
§3-2 SEM characterization of gold nano-film.....	58
§3-3 The feasibility of the electrochemical application of gold nano-film.....	59
Summary.....	60
References.....	61

Chapter 4 Adsorption and Oxidation of L-Lysine on Au Film

Electrodes in Alkaline solution.....	64
§4-1 Infrared transmission spectra of L-lysine in alkaline solution.....	64
§4-2 CV features of L-lysine on bulk Au electrode in alkaline solution....	66
§4-3 CV features of L-lysine on nm-Au/GC electrode in alkaline solution.....	66
§4-3-1 Preparation of nm-Au/GC electrode.....	66
§4-3-2 CV features of L-lysine on nm-Au/GC electrode.....	66
§4-4 In situ FTIRS of L-lysine on nm-Au/GC electrode in alkaline solution.....	69
§4-5 EQCM studies of L-lysine in alkaline solution.....	72
§4-6 EC-SPR studies of L-lysine in alkaline solution.....	75
Summary.....	77
References.....	78

Chapter 5 The electrochemical behavior of p-dihydroxybenzene in the DMPC biomimetic membrane.....	80
§5-1 Preparation and characterization of DMPC biomimetic membrane.....	81
§5-1-1 Preparation of DMPC biomimetic membrane.....	81
§5-1-2 Infrared transmission spectra of DMPC.....	81
§5-1-3 The measurement of the thickness of DMPC biomimetic membrane using Ellipsometer.....	83
§5-1-4 The possible mode of DMPC biomimetic membrane.....	85
§5-2 Comparison of electrochemical properties before and after the assembly of DMPC biomimetic membrane.....	86
§5-3 The electrochemical reaction of p-dihydroxybenzene on bulk Au electrode and DMPC/Au electrode.....	87
§5-4 In situ FTIRS of transformation of DMPC biomimetic membrane with the electrode potential.....	90
§5-5 In situ FTIRS of electro-oxidation of p-dihydroxybenzene on bulk Au electrode	90
§5-6 In situ FTIRS of electro-oxidation of p-dihydroxybenzene on DMPC/Au electrode.....	92
§5-7 EQCM studies of electro-oxidation of p-dihydroxybenzene on DMPC/Au electrode.....	94
§5-7-1 EQCM studies of electro-oxidation of p-dihydroxybenzene on EQCM-Au electrode.....	94
§5-7-2 Analysis of ion channel.....	97
§5-7-3 EQCM studies of electro-oxidation of p-dihydroxybenzene on DMPC/Au electrode.....	97
Summary.....	102

References	103
Conclusions	106
Publications list during M.S. study	108
Acknowledgements	110

厦门大学博士论文摘要库

摘 要

本论文运用电化学循环伏安、原位红外光谱、电化学石英晶体微天平和表面等离子体共振等技术研究了赖氨酸在金电极表面的吸附和氧化,以及对苯二酚在 DMPC 仿生膜上的电化学行为。主要结果如下:

1. 为了建立 EC-SPR 系统装置,用于电化学过程的研究,我们将金纳米粒子单层自组装与化学镀金技术相结合成功地用于湿化学法制备 SPR 响应基片,克服了真空溅射法制备的 SPR 镀金片的局限。

2. 检测到碱性介质中赖氨酸在低电位区间(-0.95V~-0.80V, vsSCE)即可发生 C-C键断裂, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 解离生成表面吸附态的 CN^- 。同时赖氨酸阴离子的羧基侧还可通过两个氧原子与金电极表面相互作用。在-0.8至0.0 V 区间, CN^-_{ad} 可稳定存在于电极表面。当电位进一步升高, CN^-_{ad} 发生氧化生成 NCO^- 、 OCN^- 和 AuCN 。同时赖氨酸也发生氧化生成 CO_2 和 CO_3^{2-} 。发展了氨基酸分子在金电极表面的吸附和氧化机理的认识。

3. 在金电极上构筑了一种双肉豆蔻磷脂酰胆碱(DMPC)仿生浇铸膜,研究了对苯二酚在这种仿生膜上的氧化过程并探讨其反应机理。探测到DMPC仿生膜构型和分子取向随着电位升高会发生变化,并且对苯二酚能够通过膜内的离子通道达到电极表面发生氧化还原。反应在仿生环境内进行,也为研究生物小分子在真正的生物体内的反应提供有益的帮助。

本文研究了氨基酸在 Au 表面上的解离吸附和氧化过程,对于从分子水平揭示氨基酸等生化分子与金电极表面的相互作用规律具有重要意义,同时在电催化、药物化学及生物传感器等方面亦具有应用价值。对苯二酚能够在脂质膜中进行电子转移,是一种重要的生物分子。本论文探讨了对苯二酚在仿生膜修饰电极上的电化学行为,为生物膜中的电子转移过程提供了十分重要的信息。

关键词: Au 电极; 赖氨酸; DMPC; 对苯二酚; 吸附和氧化; SPR; EQCM; *in situ* FTIRS

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库